

УДК 549.082: 543.42.084

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС) В УСТАНОВКЕ ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ЛМА – 10

Г.А.Бабченко, Л.П.Рихванов
Томский политехнический университет
634034, Томск, пр.Ленина, 30
leorikh@prim.tpu.edu.ru, leorikh@b10.tpu.edu.ru

В работе рассмотрено использование многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в установке лазерного спектрального микроанализа ЛМА-10, используемой в учебном процессе и студенческих НИР. Проведен анализ методики подготовки образцов. Даны рекомендации по снижению локальной неоднородности по плотности „рыхлых“ проб. Обсуждены методические вопросы. Приведены примеры получения данных для оценки экологической обстановки.

Бабченко Григорий Афанасьевич - заведующий лабораторией кафедры Геоэкологии и Геохимии Института Геологии и Нефтегазового Дела Томского политехнического университета.

Область научных интересов – оптика и спектроскопия, техническая механика, физика полупроводниковых приборов, экология, философия.

Автор более 30 публикаций, 3 авторских свидетельств и патента.

Рихванов Леонид Петрович - доктор геол.-мин. наук, профессор, заведующий кафедрой Геоэкологии и Геохимии Института Геологии и Нефтегазового Дела Томского политехнического университета. Заслуженный геолог РФ.

Область научных интересов – геохимия радиоактивных элементов.

Автор более 200 научных публикаций.

Введение

В последнее время в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа все больше используются современные детекторы оптического излучения - многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) – это следует из характера мероприятий и количества участников симпозиумов „Применение анализаторов МАЭС в промышленности“, проводимых организацией „ВМК-Оптоэлектроника“ в Новосибирске.

На кафедре Геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) института геологии и нефтегазового дела (ИГНД) Томского политехнического университета (ТПУ) (ранее кафедра ПИГРЭ) такое интеллектуальное устройство, как анализатор МАЭС, имеющее Сертификат и внесенное в Государственный реестр средств измерений с регистрационным номером № 21013-01, появилось в 2001 году. Оно предназначалось для замены на лазерном микроанализаторе ЛМА-10 системы фотографической регистрации спектров (на фотопленку или фотопластинку) и последующей расшифровки спектрограмм с использованием соответствующей аппаратуры [1,2]. В настоящее время установка (ЛМА-10 + МАЭС) используется в учебном процессе для проведения лабораторных, курсовых и дипломных работ, студенческих НИР с целью как экспрессной регистрации спектров разнообразных объектов, так и для получения качественной оценки элементного состава исследуемого вещества. Далее этот комплекс предполагается применить для определения количественного состава ве-

ществ с локальным отбором пробы в связи с проблемой создания стандартных образцов состава [4, 7].

Адаптация установки ЛМА-10 для использования анализатора МАЭС

Для непосредственного использования анализатора МАЭС в установке ЛМА - 10 были решены следующие задачи:

- 1) разработаны и реализованы схемы
 - для внешнего запуска лазера в самом блоке питания лазера и искры;
 - программного управления (отдельное устройство) шторкой спектрографа PGS-2 с заданной временной последовательностью процедур: „открыть шторку спектрографа на 1 с“, „запуск лазера“ и „запуск схемы регистрации спектра (МАЭС)“, „закрыть шторку спектрографа“;

2) разработана и реализована оптимальная оптическая схема передачи излучения плазмы разряда на входную щель спектрографа PGS-2 [1];

3) реализованы возможности интеллектуально-го анализатора МАЭС [3] заданием его требуемых установок при настройке режима измерений: время экспозиции, количество накоплений и т.д.

Подготовка и установка на столик микроскопа образцов проб

Для получения плазмы с максимальной интенсивностью (яркостью) спектральных линий определяемых элементов в необходимом месте (ПМИНМ) на оптической оси схемы передачи излучения к входной щели спектрографа при заданных режимах работы лазера и генератора искры необходимо выполнение определенных требований к используемым образцам (пробам) и к установке их на столике микроскопа.

Для однородных образцов высокой плотности (металлы, монокристаллы, горные породы и т.п.) вероятность образования ПМИНМ высока и постоянна. Неудачи для такого типа образцов могут возникать только при неправильной установке образца на столик микроскопа, когда не выполнены основные методические требования [1, 5]: поверхность исследуемого образца не горизонтальна и не параллельна оптической оси схемы передачи излучения на входную щель спектрографа и т.п.

Следует отметить, что вероятность образования ПМИНМ резко снижается для неоднородных по плотности образцов: слоистых, чешуйчатых, столбчатых и т.п. Примерами такого рода объектов могут служить срез дерева, таблетки из пресованных волос и др. Для каждого такого вещества повышение вероятности образования

ПМИНМ требует своих специфических методов увеличения однородности и плотности в месте отбора пробы излучением лазера. В какой-то степени универсальной (классической) методикой для решения этой проблемы является измельчение вещества в порошок, гомогенное смешивание с подходящими связующими и прессование [4, 6, 7]. Хорошим наполнителем для исследования „рыхлых“ веществ служит спектрально чистый графит, состав которого известен (углерод), сам он химически нейтрален к веществу образца и существенно снижает локальную неоднородность по плотности. Последнее условие полностью исключает „холостые выстрелы“, более того, полученные спектры в ближайших местах отбора вещества такой пробы лазером практически совпадают.

Не все вещества возможно превращать в порошок как по требованиям программы исследований, так и чисто в физическом плане. Особенно это важно, когда исследуемого вещества очень мало или когда необходим анализ с минимальным разрушением исходного образца, максимально сохраняющим его естественный вид, и т.д. В этом случае идут по пути выбора однородных площадок, размер которых позволяет сделать отбор вещества из образца так, что максимальное количество материала, извлеченное импульсным излучением лазера, будет попадать в межэлектродный промежуток на оптической оси.

Методическая работа

В процессе внедрения анализатора МАЭС в установку лазерного микроспектрального анализа ЛМА - 10 были разработаны и составлены следующие методические материалы для обучения студентов и аспирантов: „Лабораторная работа по качественному анализу на ЛМА - 10 с использованием анализатора МАЭС“ и „Методическое руководство по практической работе на ЛМА - 10 с использованием МАЭС“ [5].

Индивидуальное обучение студентов и аспирантов работе на этой установке проводится в течение последних двух лет по следующей схеме. Возбуждение и регистрацию спектров проб осуществляют непосредственно на самой установке ЛМА + МАЭС. Расшифровку спектров выполняют на компьютерах более высокого быстродействия, что важно и в методическом плане при работе студентов и аспирантов. Передачу данных осуществляют с использованием имеющихся промежуточных носителей достаточно большой емкости (типа магнитооптических дисков устройства iomega ZIP). В качестве начального варианта расшифровки спектра используют результат работы

программной процедуры “Качественный анализ” из пакета АТОМ. Далее проводят проверку компьютерного варианта с использованием “Спектроаналитической таблицы элементов”, содержащей основные наиболее чувствительные спектральные линии элементов, которая была передана кафедре ГЭГХ ТПУ разработчиками анализатора МАЭС - “ВМК-Оптоэлектроника” в 2003 г. как приложение к МАЭС, и справочных данных [1,4,6]. Следует иметь в виду, что самообращенные спектральные линии программной процедурой “Качественный анализ” неправильно интерпретируются. Сведения о спектральных линиях элементов следует брать из соответствующих справочников, либо использовать имеющийся опыт работы [4,6,7].

Иллюстративный материал

Использование программного режима “Гистог-

рамма” пакета АТОМ для выбранной спектральной линии, интенсивность которой усредняют на основании регистрации не менее 5-ти спектров от предполагаемого локально однородного участка образца, позволяет получить экспрессную качественную оценку распределения соответствующего элемента по выбранному профилю (например, по годовым кольцам дерева и т.п.). В качестве примера приведены некоторые результаты. Здесь предполагается, что для однотипных проб содержание элементов однозначно и монотонно связано с интенсивностью выбранных аналитических линий, что приемлемо для экспрессной качественной оценки.

На рис. 1 представлены результаты оценочного распределения некоторых химических элементов, обнаруженных в местах отбора лазерным излучением вещества среза березы по годовым кольцам и вид образца березы после анализа.

С, усл. ед.

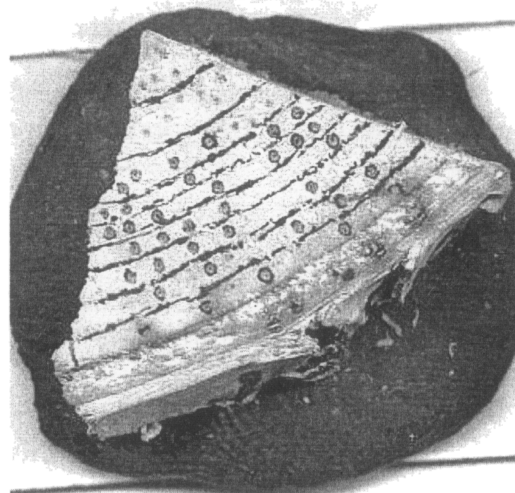
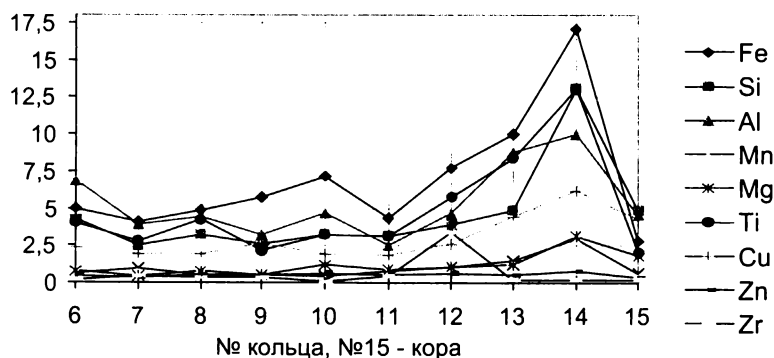


Рис.1. Оценочное распределение элементов по годовым кольцам и вид образца березы с отмеченными местами отбора вещества лазером

Примечание: нумерация точек отбора - от сердцевины до коры, с правого верхнего угла до левого нижнего: (6)01, (6)02 ..., (6)05; (7)01, (7)02, ..., (7)05;; (14)01, (14)02, ..., (14)05; (15)01, (15)02, ..., (15)05. Здесь № кольца обозначен в круглых скобках

В табл. 1 приведены данные экспрессного качественного анализа зерен, размер которых менее миллиметра, некоторых минералов руд ос-

новной рудной жилы месторождения - молибденита и вольфрамит, проведенного аспирантом Котеговым В.И. [8].

Таблица 1

Данные качественного экспресс анализа зерен некоторых минералов руд

Вольфрамит		
В значительных концентрациях: W, Fe, Mn, Na, K, Co, Cu, Cr, Bi, Sr, Sc, Rb, Sb, Cs, Ba, Ta, Th, U, Zn, P, Ti, V, Ni, Zr, Nb, Li, Pb	Обнаружены основные линии благородных металлов: Au, Ag, Pt, Pd, Rh	Незначительные концентрации редкоземельных элементов: La, Ce, Sm, Eu, Tb, Y, Yb, Lu
Молибденит		
Выявлены высокие концентрации: Mo, Fe, W, Sr, Na, Sc, Cr, Co, Rb, Sb, Cs, Ba, Ag, Na, K, P, Ti, Mn, Ba, Cr, V, Ni, Co, Zr, Cu, Pb, Zn, Be, Sn, U, Th	Обнаружены основные линии благородных металлов: Ag (высокие концентрации), Au	Незначительные содержания редкоземельных элементов: La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu.

В табл. 2 приведены фрагменты исследований на ЛМА+МАЭС, полученные студентами кафедры Бурдановой А.В. и Гайсиной Г.В., по определению элементного состава скорлупок яиц дрозда

рябинника и дрозда белобровика, предоставленные заведующим лаборатории НИИ биологии и биофизики Томского государственного университета Курановым Б.Д.

Таблица 2

Место отбора и элементный состав скорлупы яиц

№ пробы	Место и время отбора	Элементы	
1	Рябинник: 1995 г. 28-29 км трассы Самусь-Томск	Ca, Al, Mg , Ti, Si	
2	Рябинник: 1994 г. Киреевск	Ca , Al , Mg, Zr , Cu , Si	
3	Рябинник: 1994 г. Северск, окрестности объекта №5	Zr, Cu, Ti	
4	Рябинник: 1994 г. Томск (остановка Карьер)	Ca, Fe	
5	Рябинник: 1995 г. Томск (остановка Карьер)	Fe	
6	Рябинник: 1997 г. Северск, объект №5	Ca, Al, Mg, Fe, Cu, Si	
7	Белобровик: 1997 г. Северск, объект №5	Zr , Ti	
Видовые отличия скорлупы яиц по элементному составу			
Вид	Элементы		
Рябинник	Ca, Al, Mg, Fe, Cu, Ti, Si, P.		
Белобровик	C, Zr		
Годовые отличия скорлупы яиц Рябинника в 1994, 1995 и 1997гг. по элементному составу			
Вид	Год	Место	Элементы
Рябинник	1994	Остановка «Карьер»	Fe, C, Cu, Ca, P
Рябинник	1995	Остановка «Карьер»	Fe, Si
Рябинник	1994	г. Северск, объект №5	Zr, Ti, Mg
Рябинник	1997	г. Северск, объект №5	Ca, Fe, Cu, Al

На рис. 2 представлен фрагмент данных экспрессных измерений для экологической оценки состояния водопроводных труб действующего во-

допровода по элементному составу образовавшихся в них отложений («накипи») [9].

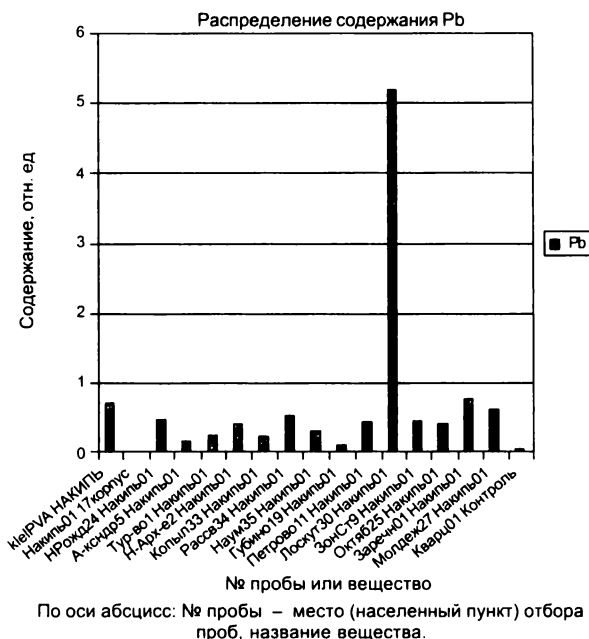
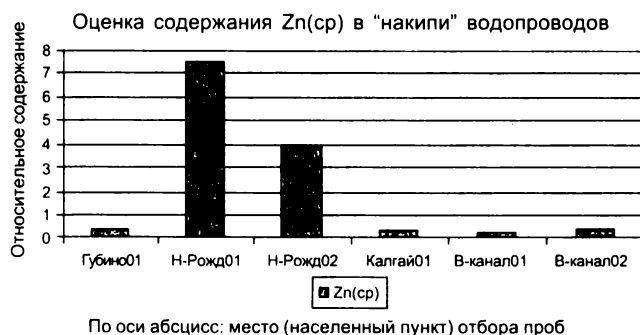


Рис.2. Данные для экологической оценки состояния в водопроводных трубах по элементному составу образовавшейся в них накипи (фрагмент)

ЛИТЕРАТУРА

1. МАЭС: Техническая документация. ЛМА - 10: Техническая документация.
2. Шелпакова И.Р. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров

- (МАЭС) в спектральном анализе/ И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, Т.А. Чанышева // Аналитика и контроль. 1998. №1. С.33-40.
3. Путьмаков А.Н. Многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров. Новосибирск: "ВМК - Оптоэлектроника" (Электронный вариант), 2003. 124 с.
4. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. М.: Недра, 1983. 104 с.
5. Бабченко Г.А. Лазерный спектральный анализ: Методическое руководство по непосредственной работе на установке ЛМА - 10 с использованием МАЭС. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 52 с.
6. Язиков Е.Г. Лазерный спектральный микроанализ (ЛМА -10): Методические указания / Е.Г.Язиков, Н.А.Рябцева. Томск: Изд-во ТПИ, 1990. 25 с.
7. Синицын Ю.Б. Аналитические возможности, особенности и проблемы локального лазерного эмиссионно-спектрального анализа. Обзор / Ю.Б.Синицын, В.Н.Пятова // Лаб. и технол. исслед. и обогащ. минер. сырья. М.: Изд-во ВИЭМС, 1988. С. 58-63.
8. Котегов В.И. Благородные металлы в рудах калгутинского редкометального грейзенового месторождения (Горный Алтай). Дис... к. г.-м. н. Томск, ТПУ, 2004. С.17-21.
9. Волков В.Т. Биоминерализация в организме человека и животных / В.Т.Волков, И.Н.Волкова, Г.В.Смирнов, А.Г.Бакиров, А.К.Полиенко, В.А.Ермолаев, Л.П. Рихванов, М.А. Медведев, Ю.И. Сухих. Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 378, 379, 385.

* * * * *

USING EMISSION SPECTRA MULTICHANNEL ANALYZER EQUIPMENT (MAES) IN THE LMA – 10
INSTALLATION OF LASER SPECTRAL MICROANALYSIS

G.A.Babchenko, L.P.Rikhvanov

In the paper using MAES equipment in the LMA - 10 installation of laser spectral microanalysis has been considered. The analyzer mentioned is used for training the students and in carrying out research works by them. The analysis of samples preparation techniques has been performed. Some recommendations for lowering of the local heterogeneity as to the density of "loose" samples have been given. Methodical issues have been discussed. Examples of the data obtained for estimating of environmental conditions are given.
